

(12) Wirtschaft:spatent

Erteilt gemaess §17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 229 006 A1

4(51 ) C 10 M 145/36

AMT FOR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

in der vom Anmelder eingereichten Fassung veroffentlicht

(21) WP C 10 M/211 935

(22) 02.04.79

(44) 30.10.85

(71) VEB Petrolchemisches Kombinat S~hwedt, 4900 Zeitz 2, DD

(72) Keilich, Dietlinde, Dipl.-Chem.; Lohrmann, Friedrich, DipL-Chem.; Reichardt, Hans-Ulrich, Dipl.-Chem.; Abendroth, Peter, Dr. DipL-Chem.; Schulze, Herbert, Dipl.-Chem., DD

(54) Schmieroelle mit demulgierender Wirkung

(57) Die Erfindung betrifft Schmieroelle fuer Anwendungsfaelle, bei denen die Demulgierfaehigkeit von besonderer Bedeutung ist. Ziel der-Erfindung ist es, durch Zusatz eines geeigneten Demulgators eine Schmieroelzusammensetzung zu finden, die ein verbessertes Demulgiervermoegen aufweist. Aufgabe der Erfindung es, mit Hilfe von Demulgatoren, die neben einer guten Loeslichkeit und Wirksamkeit uebliche Additives in ihrer Wirksamkeit nicht nachteilig beeinflussen, Schmieroelle mit gutem Demulgiervermoegen zu entwickeln. Es wurde gefunden, dass der Zusatz von 0,001 Ma.-% und mehr, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 Ma.-% eines oxalkylierten Glycerins, in dem Poly. (oxyaethylen)- und Poly- (oxypropylene)- Einheiten enthalten sind, bei Schmieroelen, die auch weitere oelloesliche Zusaetze enthalten koennen, die Demulgierfaehigkeit verbessert. Hierbei dient das Glycerin als dreiwertiger Initiator, an dem Blockpolymere anpolymerisiert sind.

English Language translation of the Abstract

The invention concerns the use of a demulsifying constituent with lubricating oils. A object is it to find a demulsifying additive suitable for a lubricating oil composition which exhibits an improved demulsification. It is the object of the invention, to develop a demulsifier additive which has good solubility and does not unfavorably affect lubricating effectiveness in order to develop lubricating oils with good demulsification properties. It was found that when the additive is 0,001 wt-%, or more preferably 0.001 to 0.5 wt-%, of an alkoxylated glycerol in lubricating oils, which might comprise further oil-soluble additives, and the additive has poly(oxyethylene) - and poly(oxypropylene)- units, the additive can provide improved demulsification. Here the glycerol, being a trivalent initiator, when reacted with the alkylene oxides provides either a block polymer or a random copolymer.

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

# PATENTSCHRIFT

DD (11) 229 006 A1

4(51) C 10 M 145/36

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 M / 211 935

(22) 02.04.79

(44) 30.10.85

(71) VEB Petrochemisches Kombinat Schwedt, 4900 Zeitz 2, DD

(72) Keilich, Dietlinde, Dipl.-Chem.; Lohrmann, Friedrich, Dipl.-Chem.; Reichardt, Hans-Ulrich, Dipl.-Chem.; Abendroth, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Schulze, Herbert, Dipl.-Chem., DD

(54) Schmieröle mit demulgierender Wirkung

(57) Die Erfindung betrifft Schmieröle für Anwendungsfälle, bei denen die Demulgierfähigkeit von besonderer Bedeutung ist. Ziel der Erfindung ist es, durch Zusatz eines geeigneten Demulgators eine Schmierölzusammensetzung zu finden, die ein verbessertes Demulgiervermögen aufweist. Aufgabe der Erfindung ist es, mit Hilfe von Demulgatoren, die neben einer guten Löslichkeit und Wirksamkeit übliche Additives in ihrer Wirksamkeit nicht nachteilig beeinflussen, Schmieröle mit gutem Demulgiervermögen zu entwickeln. Es wurde gefunden, daß der Zusatz von 0,001 Ma.-% und mehr, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 Ma.-% eines oxalkylierten Glycerins, in dem Poly-(oxyäthylen)- und Poly-(oxypropylen)- Einheiten enthalten sind, bei Schmierölen, die auch weitere ölfölsliche Zusätze enthalten können, die Demulgierfähigkeit verbessert. Hierbei dient das Glycerin als dreiwertiger Initiator, an dem Blockpolymere anpolymerisiert sind.

ISSN 0433-6461

9 Seiten

21. II. 1979

5 Titel der Erfindung

Schmieröle mit demulgierender Wirkung A

10 Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Schmieröle für Anwendungsfälle, bei denen die Demulgierfähigkeit von besonderer Bedeutung ist, insbesondere Dampfturbinen- und Hydrauliköle.

15

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß bei bestimmten Schmierölen, die z.B. in Turbinen und Hydrauliken eingesetzt werden, ein wasserabstoßender Effekt erwünscht bzw. erforderlich ist. Oftmals reichen jedoch die Grundöle nicht aus, die Rost- und Emulsionsbildung zu bannen und manche zur Erzielung bestimmter Eigenschaften notwendig zugesetzten Additivs bewirken sogar noch eine Verschlechterung des Demulgiervermögens. Das Eindringen jedweder Art von Wasser in ein Schmierungssystem läßt sich nicht vollständig vermeiden, so daß die Fähigkeit eines Öles zur Phasentrennung ein wichtiges Gebrauchswertkriterium für ein Schmieröl darstellt und entscheidend den Einsatz bestimmt.

30

Gebräuchlich ist bisher der Einsatz von Zusätzen, die als Demulgatoren bezeichnet werden, zum Brechen von Erdölemulsionen. Das Brechen von Erdölemulsionen geschieht durch die Zugabe von Demulgatoren, die im wesentlichen die oxacylierten Substanzgruppen wie Ester, Äther, Amine, Sulfonamide, heterocyclische Verbindungen, Rizinusöl, Phenolformaldehydharzabkömlinge, schwefelhaltige stickstoffreie Verbindungen und Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphatosulfonat, sowie Äthoxy-Propoxycopolymere mit ein-, zwei- und mehrwertigen Startkomponenten umfassen können.

Erst in letzter Zeit geht man auch zum Einsatz von Demulgatoren in der Schmierölindustrie über, um die ungenügenden wasserabstoßenden Eigenschaften zu verbessern.

Die bisher bekannten Demulgatoren sind im Gegensatz zum Einsatz für die Spaltung von Erdölemulsionen in Schmierölen nur bedingt geeignet, dafür diese unterschiedlichen Verwendungszwecke verschiedene Anforderungen bestehen, wie z.B. die Additivverträglichkeit untereinander, die bei einer Schmierölkomposition unbedingte Voraussetzung sein muß.

Bestimmte flüssige Polyoxyalkylenpolyole mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 5000 stellen eine bevorzugte Klasse für Motorenöle zur Verhinderung der Schlammbildung dar (USA-Patentschrift 3.509.052). Auf dem Einsatz in Motoren- und Getriebeölen, sowie ATF-Flüssigkeiten sind bestimmte in der BRD-Offenlegungsschrift 2.440.531 beschriebene alkoxylierte Äthylendiaminderivate beschränkt, was auf die endständige Stellung der hydrophilen Poly-(oxyäthylen)- Einheiten zurückzuführen ist. So lassen sich diese alkoxylierten Äthylendiaminderivate nur beschränkt in Lösung bringen und wirken in dispergierter Form als Schlammbildungsinhibitoren.

Weiterhin ist der Einsatz eines Demulgators namens Diproxamin aus der sowjetischen Patentschrift 288 213 bekannt.

Andere Demulgatoren besitzen für den technischen Einsatz eine ungenügende Löslichkeit oder sind auf Grund der Kompliziertheit ihrer Herstellung ökonomisch sehr aufwendig und nicht in ausreichendem Maße verfügbar oder 5 wenig verträglich mit einigen Additiven, deren Zusatz zur Erreichung hoher Gebrauchswerteigenschaften unerlässlich ist.

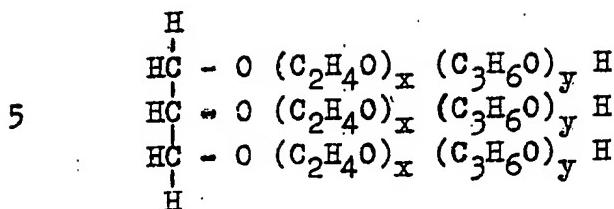
Ziel der Erfindung

10 Ziel der Erfindung ist es, durch den Zusatz eines geeigneten Demulgators, der einfach und in ausreichendem Maße kostengünstig herstellbar ist, eine Schmierölzusammensetzung zu finden, die ein verbessertes Demulgiervermögen 15 aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, durch die Zugabe eines 20 Demulgators, der eine gute Löslichkeit und hohe Wirksamkeit besitzt und übliche Additives in ihrer Wirksamkeit nicht nachteilig beeinflußt, das Demulgiervermögen von Schmierölen, bei denen die Phasentrennung von besonderer Wichtigkeit ist, zu verbessern.  
25 Es wurde gefunden, daß der Zusatz von 0,001 Ma.-% und mehr, vorzugsweise 0,001 - 0,5 Ma.-% eines oxalkylierten Glycerins in dem Poly-(oxyäthylen)- und Poly-(oxypropyle)-Einheiten enthalten sind, bei Schmierölen, die auch weitere öllösliche Zusätze enthalten können, die 30 Demulgierfähigkeit verbessert. Hierbei dient das Glycerin als dreiwertiger Initiator, an dem Blockpolymere entsprechend der allgemeinen Formel I anpolymerisiert sind.

Formel I



- Hierbei bedeuten die Indices  $x = 6,5 - 9,5$  und  
y = 45 - 60.
- Das Glycerinderivat im Sinne der Erfindung setzt sich aus 2,0 - 3,5 % Initiator, 80,0 - 90,0 % Propylenoxid (PO) und 8,0 - 15,0 % Äthylenoxid mit einem mittleren Molekulargewicht von 2800 bis 5200 zusammen.
- Dieses Verhältnis zwischen den PO- und EO- Gruppen ist für die Gewährleistung der Öllöslichkeit des Glycerinderivates unerlässlich. Erfindungsgemäß werden die PO- Gruppen endständig anpolymerisiert, um zu verhindern, daß das Produkt mit Wasser ausgewaschen werden kann. Als Basisöl können für Schmieröle übliche Grundöle, wie Fraktionen aus Mineralöl, Ölfraktionen aus der Kohle- und Teerhydrierung, Kokerdestillate und/oder ein synthetisches Öl verwendet werden.
- Die erfindungsgemäßen Schmiermittelgemische können gegebenenfalls weitere herkömmliche Additive, wie Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, EP-Zusätze, Stockpunktterniedriger und andere enthalten.
- Solche öllösliche Additivtypen, die allein oder in Teilmischungen mit dem Grundöl und dem Demulgator verwendet werden können, sind aliphatische Polycarbonsäuren mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen, Alkylphenole, bestimmte Dialkyldithiophosphate, Kondensationsprodukte aus Chlorparaffinen und Aromaten.
- Die Zugabe dieser Additive zum erfindungsgemäßen Schmiermittelgemisch liegt in der für diese üblichen Größenordnung.

Diese Schmiermittelgemische können so rezeptiert werden, daß sie die Anforderungen an das Demulgiervermögen erfüllen und somit insbesondere als Dampfturbinenöl oder Hydrauliköl Anwendung finden können.

- 5 Die Zugabe der Additive kann einzeln in den angegebenen Konzentrationen oder als Kombinationskonzentrat erfolgen.

#### Ausführungsbeispiele

- 10 Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

##### Beispiel 1:

- 15 Es wurden ein Schmieröl A hergestellt, welches aus hydriertem raffinierten Mineralöl als Grundöl besteht und mit einem Oxidationsinhibitor und einem Rostinhibitor legiert ist.

- Das Schmieröl A wurde mit 0,1 Ma.-% des erfindungsgemäß 20 Demulgators versetzt. Dieser Demulgator entspricht der allgemeinen Formel I mit einem Molekulargewicht von 4000. Das Schmieröl A wurde mit und ohne Demulgator bezüglich des Demulgiervermögens auf das Wasserabscheidevermögen geprüft, wobei die Zeit einer warmen, mittels Dampf erzeugten Emulsion aus Öl und Wasser nach 20 Minuten Dampfzufuhr gemessen wurde.

- 25 Die Wirkung des erfindungsgemäß zu verwendenden Demulgators ist im Vergleich mit einem Schmieröl ohne Demulgator der Tabelle 1 zu entnehmen.

30 Tabelle 1

Zeit der Phasentrennung bei der Bestimmung des Wasserabscheidevermögens in Sekunden:

35	Schmieröl	Demulgator Ma.-%	Zeit für die Phasentrennung	
Schmieröl A ohne Demulgator	-		185	
Schmieröl A mit Demulgator	0,1			35

### Beispiel 2:

Ein Schmieröl aus hydriertem Mineralöl und Stockpunkt-  
erniedriger als Additiv wurde hergestellt und nachste-  
hend als Schmieröl B bezeichnet.

- 5 Das Schmieröl B wurde mit 0,1 Ma.-% Demulgator der allgemeinen Formel I mit einem Molekulargewicht von 4000 versetzt.

Das Schmieröl B wurde mit und ohne Demulgator bezüglich des Demulgiervermögens auf die Emulgierbarkeit geprüft.

- 10 Dabei wird die Emulgierung durch Einleiten von Dampf über eine Zeit von 10 Minuten erreicht. Nach einer Demulgierungszeit von 10 Minuten in kochendem Wasser wird die Trennfläche zwischen Öl und Wasser auf Emulgierung geprüft.  
15 In der nachstehenden Tabelle 2 wird ein Überblick über die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Demulgators im Vergleich zu dem gleichen Schmieröl ohne Demulgator gegeben.

Tabelle 2

#### Emulgierneigung bei der Bestimmung der Emulgierbarkeit:

Schmieröl Demulgator Demulgiemeigung Stärke der

		Emulsions- schicht
	Ma.-%	mm
20	Schmieröl B ohne Demulgator	- emulgierend 4
25	Schmieröl B mit Demulgator	nicht 0
	0,1	emulgierend 0

### Beispiel 3:

- 30 Ein Schmieröl wurde hergestellt aus einem hydrierten Grundöl, einem Oxydationsinhibitor, einem Korrosionsinhibitor und einem Stockpunktterniedriger.

35 Dieses Schmieröl wird weiterhin mit Schmieröl C bezeichnet. Schmieröl C wird in seinem Demulgereigenschaften verbessert durch den Zusatz von 0,1 Ma.-% des erfindungsgemäßen Demulgators.

Die nachfolgende Tabelle 3 zeigt die verbesserte Demulgiertwirkung des mit Demulgator hergestellten Schmieröles gegenüber dem Schmieröl ohne Demulgator.

Tabelle 3:

5	Schmieröl	Demul-	Wasserab-	Emulgier-	Stärke der
10	Schmieröl ohne Demulgator	-	205	emulgierend	3
	Schmieröl mit Demulgator	0,1	40	nicht emulgierend	0

Beispiel 4:

15 Ein Schmieröl wurde hergestellt aus einem solventraffinierten Mineralöl als Grundöl, einem Oxydationsinhibitor, einem EP-Zusatz, einem Stockpunktterniedriger und einem Korrosionsinhibitor.

Dieses Schmieröl wird weiterhin als Schmieröl D bezeichnet.

20 Aus Schmieröl D wird durch Zugabe von 0,1 Ma.-% des erfundungsgemäßen Demulgators ein Schmieröl hergestellt, welches wesentlich verbesserte Demulgierreigenschaften aufweist (Tabelle 4).

Tabelle 4:

25	Schmieröl	Demul-	Wasserab-	Emulgier-	Stärke der
30	Schmieröl D ohne Demulgator	-	385	emulgierend	4
	Schmieröl D mit Demulgator	0,1	73	nicht emulgierend	0

## Erfindungsanspruch

Schmieröle mit demulgierender Wirkung bestehend aus einem Basisöl, das aus einem für Schmieröle üblichen Grundöl, wie Fraktionen aus Mineralöl, Ölfraktionen aus der Kohle- und Teerhydrierung, Kokerdestillaten und/oder einem synthetischen Öl bestehen kann und gegebenenfalls öllösliche Zusätze enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmieröl 0,001 Ma.-% und mehr, vorzugsweise 0,001 - 5 0,5 Ma.-%, eines oxalkylierten Glycerins mit endständigem Poly-(oxypropylen)- Block der Zusammensetzung von 10 2,0 - 3,5 Ma.-% Initiator Glycerin, 80,0 - 90,0 Ma.-% Propylenoxid und 8,0 - 15,0 Ma.-% Äthylenoxid 15 mit einem Molekulargewicht von 2800 bis 5200 enthält.

## USE AS ANTIFOAMING AGENTS OF ETHYLENE OXIDE - PROPYLENE OXIDE ADDITION COMPOUNDS OF GLYCEROL OR POLYGLYCEROL REACTED WITH ALPHA-OLEFIN EPOXIDES

**Patent number:** WO9803243

**Publication date:** 1998-01-29

**Inventor:** WOLLENWEBER HORST-WERNER; HEIDBREDER ANDREAS; SAUF SILVIA; SLADEK PAVEL

**Applicant:** HENKEL KGAA (DE)

**Classification:**

- **international:** B01D19/04; C09D7/12; C13D1/00; C13D3/00; D21H21/12; B01D19/02; C09D7/12; C13D1/00; C13D3/00; D21H21/06; (IPC1-7): B01D19/04

- **european:** B01D19/04D; C09D7/12M; C13D1/00B; C13D3/00K; D21H21/12

**Application number:** WO1997EP03683 19970711

**Priority number(s):** DE19961029038 19960719

**Also published as:**



EP0912221 (A1)



DE19629038 (A1)



EP0912221 (B1)

**Cited documents:**



US3637869



EP0345684



EP0340704



DE3636086

[Report a data error here](#)

### Abstract of WO9803243

The invention concerns the use of glycerol or polyglycerol addition compounds of general formula (I)[R]x-(EO)n-(PO)n-(AO)p-H, in which [R]x stands for a glycerol or polyglycerol group and EO designates an ethylene oxide unit, PO designates a propylene oxide unit and AO designates a group of formula (II), in which R' designates a linear alkyl group with between 2 and 18 carbon atoms, x is a number between 1 and 6, n is a number between 5 and 60, m is a number between 30 and 300, and p is a number between 1 and 10. The compound of formula (I) is prepared by adding n mol EO and m Mol PO per mol of glycerol or polyglycerol in a first step. In a second step, p mol of a linear alpha-olefin epoxide with between 4 and 20 carbon atoms per mol of alkoxylated glycerol or polyglycerol is added. The substances are used as antifoaming agents in aqueous systems, for example in the food, paper, paint and dye-making industries.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide